

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-171814

(43)Date of publication of application : 30.06.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 4/66
H01M 10/40

(21)Application number : 08-031294

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.1996

(72)Inventor : KAHATA TOSHIYUKI
OSAWA TOSHIYUKI
KATAGIRI NOBUO
KIMURA OKITOSHI
FUJII TOSHISHIGE
KUROSAWA YOSHIKO
IECHI HIROYUKI
HAYASHI YOSHITAKA
INOUE TOMOHIRO

(30)Priority

Priority number : 07 28767	Priority date : 25.01.1995	Priority country : JP
07 28768	25.01.1995	JP
07 46234	10.02.1995	JP
07 46235	10.02.1995	JP
07134801	08.05.1995	JP
07137236	11.05.1995	JP
07196952	10.07.1995	JP
07297499	20.10.1995	JP

(54) NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE NEGATIVE ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To perform a heavy load discharge with high energy and high cycle life by using a negative electrode for lithium secondary battery containing two kinds or more of carbon materials having C-axial spacings of a specified value or less as negative electrode active material.

SOLUTION: In a lithium secondary battery at least formed of a positive electrode, an electrolyte layer, and a carbon negative electrode capable of storing and releasing lithium, the negative electrode active material of the lithium secondary battery negative electrode contains two kinds or more of carbon materials having C-axial spacings d_{002} of 3.4 \AA or less. The carbon materials desirably contain a carbon material having a d_{002} less than 3.37 \AA ; and a carbon material having a d_{002} of 3.37-3.4 \AA . In this lithium secondary battery negative electrode, the carbon materials are desirably differed in average particle size.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-171814

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	D
4/58			4/58	
4/66			4/66	A
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数23 F D (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平8-31294	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月25日	(72) 発明者	加藤 利幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(31) 優先権主張番号	特願平7-28767	(72) 発明者	大澤 利幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(32) 優先日	平7(1995)1月25日	(72) 発明者	片桐 伸夫 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 友松 英爾 (外1名) 最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	特願平7-28768		
(32) 優先日	平7(1995)1月25日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-46234		
(32) 優先日	平7(1995)2月10日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極および該負極を用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池の負極活物質として、リチウムを吸蔵放出可能な炭素負極を用いた場合に、高エネルギーで高サイクル寿命の重負荷放電可能なリチウム二次電池用負極および該負極を使用したリチウム二次電池の提供。

【解決手段】 C軸方向の面間隔 (d_{ax}) が3.4 Å以下の二種類以上の炭素材料を含有したリチウム二次電池用負極及び少なくとも正極、電解質層、リチウムを吸蔵放出可能な炭素系負極からなるリチウム二次電池において、炭素系負極の活物質がC軸方向の面間隔 (d_{ax}) が3.4 Å以下の二種類以上の炭素材料であることを特徴とするリチウム二次電池。

(2)

特開平9-171814

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 C軸方向の面間隔 (d_m) が3.4 Å以下の二種類以上の炭素材料を含有したリチウム二次電池用負極。

【請求項2】 炭素材料が、 d_m が3.37 Å未満の炭素材料と d_m が3.37~3.4 Åである炭素材料を少なくとも含有するものである請求項1記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項3】 炭素材料が、平均粒子径が異なるものであることを特徴とする請求項1または2記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項4】 d_m が3.37 Å未満の炭素材料の平均粒子径が1~40 μm、 d_m が3.37~3.4 Åである炭素材料の平均粒子径が1~30 μmであることを特徴とする請求項2または3記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項5】 最大の平均粒子径を有する炭素材料群の d_m が、最小の平均粒子径を有する炭素材料群の d_m よりも小さいことを特徴とする請求項1、2、3または4記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項6】 負極が二種類以上の炭素材料を、ポリビニルピリジン系バインダーを用いて形成されたものであることを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項7】 負極がリチウム塩を含有するものであることを特徴とする請求項6記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項8】 少なくとも正極、電解質層、リチウムを吸蔵放出可能な炭素系負極からなるリチウム二次電池において、炭素系負極の活物質がC軸方向の面間隔 (d_m) が3.4 Å以下の二種類以上の炭素材料であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項9】 炭素系負極が請求項2、3、4、5、6および7よりなる群から選ばれた負極であることを特徴とする請求項8記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 正極活物質が無機活物質材料と導電性高分子活物質材料との複合活物質であることを特徴とする請求項8または9記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 無機活物質材料が五酸化バナジウムであり、導電性高分子活物質材料がポリアニンであることを特徴とする請求項10記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 正極集電体層がエッチドアルミニウムであることを特徴とする請求項10または11記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 電解質層中の電解質塩がスルホン酸塩であることを特徴とする請求項8、9、10、11または12記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 前記スルホン酸塩が、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiCF_3SO_3$ および $LiC(CF_3SO_2)_2$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることを

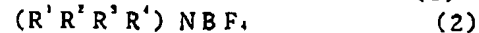
特徴とする請求項13記載のリチウム二次電池。

【請求項15】 スルホン酸塩が、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ であることを特徴とする請求項14記載のリチウム二次電池。

【請求項16】 スルホン酸塩以外の他の電解質塩をさらに含有することを特徴とする請求項13、14または15記載のリチウム二次電池。

【請求項17】 電解質層の電解質塩として $LiN(CF_3SO_2)_2$ と下式(1)、(2)および(3)よりなる群から選ばれた少なくとも1種の電解質との混合電解質塩を用いることを特徴とする請求項16記載のリチウム二次電池。

【化1】



〔前式中、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す。Xは1または2であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれアルキル基を表わす。〕

【請求項18】 電解質層の電解質塩として $LiN(CF_3SO_2)_2$ と次式

【化2】



〔式中、Xはハロゲン〕で表せるリチウム塩の少なくとも1種の混合電解質を用いることを特徴とする請求項16記載のリチウム二次電池。

【請求項19】 電解質層の溶媒が環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを含有することを特徴とする請求項8、9、10、11、12、13、14、15または16記載のリチウム二次電池。

【請求項20】 環状カーボネートがエチレンカーボネートであることを特徴とする請求項19記載のリチウム二次電池。

【請求項21】 環状カーボネートがプロピレンカーボネートおよび/またはエチレンカーボネート、鎖状カーボネートがジメチルカーボネートであることを特徴とする請求項19記載のリチウム二次電池。

【請求項22】 電解質層が固体電解質であることを特徴とする請求項8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18または19記載のリチウム二次電池。

【請求項23】 固体電解質が粘弾性を示すゲル状高分子固体電解質であることを特徴とする請求項22記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、リチウム二次電池の改良された構成要素および該構成要素を有するリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

3

【従来技術】近年の電子機器の小型化、薄型化、軽量化の進歩は目ざましいものがあり、とりわけOA分野においては、デスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型へと小型軽量化している。加えて、電子手帳、電子スチールカメラ等の新しい小型電子機器の分野も出現し、さらには従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えて、新しい小型のメモリーメディアであるメモリーカードの開発も進められている。このような電子機器の小型化、薄型化、軽量化の波の中で、これらの電力をささえる二次電池にも高性能化が要求されてきている。このような要望の中、鉛電池やニッカド電池にかわる高エネルギー密度電池としてリチウム二次電池の開発が急速にすすめられてきた。

【0003】(A) リチウム二次電池の正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 CoO_2 、 V_2O_5 、 FeS_2 、 NbS_2 、 ZrS_2 、 VSe_2 、 MnO_2 などの遷移金属酸化物、あるいは遷移金属カルコゲン化合物があり、無機材料を活物質として使用した例が数多く研究されている。このような材料はリチウムイオンを電気化学的に可逆的にその構造内に入れ出し入れが可能であり、この性質を利用することによりリチウム非水電解液二次電池の開発が進められてきた。このような無機材料を活物質とするリチウム非水電解液二次電池は、一般に活物質自体の真密度が高いため、高いエネルギー密度の電池を構成しやすく、リチウムの吸蔵、放出が活物質の結晶構造中へのインターカレート、デインターカレートである場合、電圧平坦性に優れる電池を構成しやすいという特徴をもつ反面、必要以上のリチウムイオンが結晶構造中に蓄積された場合、結晶構造の破壊がおこり、非水電解液二次電池の活物質としての機能を著しく低下させるという欠点を持つ。このことは、非水電解液二次電池用電極として過放電に弱いということを現している。このような無機材料を活物質とするリチウム非水電解液二次電池の開発過程のなかで近年になってリチウム非水電解液二次電池の電極活物質の可能性としてアニオンを可逆的に吸蔵、放出させることで電極反応を行える導電性高分子の発見があった。導電性高分子は、電極材料として軽量で高出力密度等の特徴を有するほか、材料固有の性質である導電性により集電性に優れ、100%の放電深度に対しても高いサイクル特性を示し、また電極としての成型加工性も良好であるなど無機材料に無い特徴を有している。導電性高分子の例としては、ポリアセチレン（例えば、特開昭56-136489）、ポリピロール（例えば、第25回電池討論会、講演要旨集、P2561、1984）、ポリアニリン（例えば、電気化学協会第50回大会、講演要旨集、P2281、1984）などが報告されている。また導電性高分子と無機活物質の複合体電極が提案されている（たとえば、特開昭63-102162）。特に導電性高分子と無機活物質を特定の条件下で複合することによって、加工性、電位平坦性、電流特性

(3)

特開平9-171814

4

に優れる高エネルギー密度正極を開発したのが特願平5-129997号である。

【0004】(B) リチウム非水電解液二次電池には上述したような正極の開発の他に、負極の開発という技術課題がある。負極活物質としては、リチウム金属を電極として用いると高起電力が得られ、軽量で高エネルギー密度化し易いという利点がある。しかし、リチウム金属は充放電によってデンドライトを生成し、このデンドライトが電解液を分解するため電池のサイクル寿命が短いという欠点を有する。またデンドライトが更に成長すると正極に達し、電池内短路を起こすという問題がある。リチウム合金を負電極として用いると上記問題は緩和されるが、二次電池として満足できる容量が得られない。そこで負極活物質としてリチウムを吸蔵放出できる炭素材料を用いることが提案されている。しかし、現在発表されている負極に炭素材料を用いた試作電池はリチウムイオン電池の能力を十分に活かしているとはいえない。負極のエネルギー密度及び充放電可能な電流密度があまり高くないことが考えられる。即ち、高結晶性の炭素材料は理論的には372mAh/gのエネルギー密度が期待できるが、このような電極活物質が本来有しているエネルギー密度に比べ、加工された負極のエネルギー密度、特に体積エネルギー密度がかなり低く、また電極の内部インピーダンスが高いため、低い電流密度では高エネルギー密度であるが、大電流で充放電を行なうと負極のエネルギー密度が著しく低下するためである。また、充放電に伴う結晶構造の変化が大きいため、充放電を繰り返すうちに電極の強度が低下し、サイクル特性が十分でない。さらに初期容量は大きくても、充放電を繰り返すことで劣化し、急激に容量が低下する等、二次電池としての性能を満足しえない。前記炭素材料としては高結晶性の炭素は好ましいものであるが、中でも黒鉛は単独では、電解液とのマッチングなどにより、容量、サイクル特性などにおいて、必ずしも満足できる結果が得られていないのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はリチウム二次電池の負極活物質として、リチウムを吸蔵放出可能な炭素負極を用いた場合に、高エネルギーで高サイクル寿命の重負荷放電可能なリチウム二次電池用負極および該負極を使用したリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の特徴の第1は、少なくとも正極、電解質層、リチウムを吸蔵放出可能な炭素系負極からなるリチウム二次電池において、前記課題解決のために負極活物質をC軸方向の面間隔(d_m)が3.4Å以下の二種類以上の炭素材料を含有したリチウム二次電池用負極にある。本発明の特徴の第2は、前記リチウム二次電池において、前記課題解決

(4)

特開平9-171814

5

6

のために正極活物質を改良したことにある。本発明の特徴の第3は、前記リチウム二次電池において、前記課題解決のために電解質層の電解質塩を改良したことにある。本発明の特徴の第4は、前記リチウム二次電池において、前記課題解決のために電解質層の非水溶媒を改良したことにある。本発明の特徴の第5は、前記リチウム二次電池において、前記課題解決のために正極集電体層を改良したことにある。本発明の特徴の第6は、前記リチウム二次電池において、前記課題解決のためにバインダーを改良したことにある。

【0007】以下、本発明の電池の各構成要素について詳細に説明する。本発明のリチウム二次電池は基本的には正極、電解質層およびリチウムを吸蔵放出可能な炭素系負極から構成される。

【0008】一般に炭素電極を構成する炭素材料としては、熱分解炭素類、コークス類、カーボンブラツク類、黒鉛、ガラス状炭素、活性炭、炭素繊維、有機高分子焼成物およびこれらの混合物等が挙げられる。この中でも特に結晶化度が高く、リチウム吸蔵能力の大きい黒鉛は、負極材料として望ましい。負極活物質としては、①フェノール、ポリイミドなどの合成高分子、天然高分子を400～800℃の還元雰囲気中で焼成することにより得られる絶縁性乃至半導体炭素体、②石炭、ピッチ、合成高分子、あるいは天然高分子を800～1300℃での還元雰囲気中で焼成することにより得られる導電性炭素体、③コークス、ピッチ、合成高分子、天然高分子を2000℃以上の温度で還元雰囲気下で焼成することにより得られるものなどが用いられるが、③の炭素体が好ましく、中でもメソフェーズピッチ、コークスを2500℃以上の還元雰囲気下で焼成してなる炭素体および天然黒鉛が電位平坦性に優れ、好ましい電極特性を有する。しかしながら、充放電に伴う結晶構造変化が大きいサイクル特性が悪く、大電流での充放電がしづらい不具合を持っている。

【0009】本発明者らは種々の炭素材料を用いて負極を作製しその特性を測定した結果、C軸方向の面間隔(d_{002})が3.4Å以下の異なる二種類以上の炭素材料を用いると各炭素材料粒子間の電子伝導がスムーズに行うことができるため、エネルギー密度が高く、高サイクル寿命であることを見出した。前記 d_{002} が3.4Å以上の炭素材料を用いると負極のエネルギー密度が低下する。特に前記 d_{002} が3.4Å以下の二種類以上の炭素材料の平均粒子径が異なっていると、負極に加工した場合、大きい粒子径の各炭素材料の隙間に小さい粒子径の炭素材料が入り込むため、負極の高密度化が可能となり好ましい。特に前記二種類以上の炭素材料としては、 d_{002} が3.37Å未満の炭素材料と d_{002} が3.37～3.4Åの炭素材料を用いることが好ましい。 d_{002} が3.37Å以下の炭素材料はリチウムの吸蔵量が多い。しかし、結晶の発達した炭素材料はほとんどの炭素材料

が面配向あるいは、軸配向しているため、結晶面方向あるいは結晶軸方向には高電子伝導性であるが、結晶面に垂直な方向への電子伝導性が低下する。従って、 d_{002} が3.37Å未満の炭素材料粒子間の電子伝導性が悪い。 d_{002} が3.37～3.4Åの炭素材料は結晶の配向がまだ発達していないか、点配向であるが、電子伝導の方向性は少なく、かつ十分な電子伝導性を有している。そのため、 d_{002} が3.37Å未満の炭素材料と d_{002} が3.37～3.4Åの炭素材料を用いた本負極は集電特性に優れるため、重負荷放電においても高いエネルギー密度を有する。

【0010】前記炭素材料のうち、最小の平均粒子径を有する種類の炭素材料の平均粒子径は最大の平均粒子径を有する種類の炭素材料の平均粒子径の80%以下、好ましくは80%～5%であることが好ましい。80%以上では負極の密度が低下するため好ましくない。本発明の負極に用いる d_{002} が3.37Å未満の炭素材料の平均粒子径は1～40μm、好ましくは2～30μm、さらに好ましくは2～20μmである。平均粒子径が1μm以下の炭素材料は電池内で泳動が生じやすいため、二次電池の短絡あるいはセパレータの目づまりによる二次電池の内部抵抗の上昇が生じやすい。40μm以上では均一な負極の作製が難しい。 d_{002} が3.37～3.4Åである炭素材料の平均粒子径は1～30μm、好ましくは1～25μm、さらに好ましくは1～20μmである。平均粒子径が1μm以下では炭素材料の移動が生じやすいため、二次電池の短絡あるいはセパレータの目づまりによる二次電池の内部抵抗の上昇が生じやすい。30μm以上では均一な負極の作製が難しく、負極の集電特性も低下する。本発明の負極に用いる最大の平均粒子径を有する炭素材料群の d_{002} は最小の平均粒子径を有する炭素材料群の d_{002} よりも小さい方が好ましい。即ち、 d_{002} の小さな炭素材料の粒子の隙間に d_{002} の大きな炭素材料が入り込むようになるようにすることが負極のエネルギー密度、集電特性の向上の面で好ましい。 d_{002} がより小さい炭素材料の方が本質的にリチウム吸蔵量が高く、電子伝導性の方向性が生じることからこのような構成になることが好ましく、より好ましい構成は最大の平均粒子径を有する炭素材料の d_{002} は3.37Å未満であり、最小の平均粒子径を有する炭素材料の d_{002} は3.37～3.4Åである。

【0011】本発明の炭素負極は、炭素体と結着剤から湿式抄紙法等によりあらかじめ層形成したものを、これを接着、圧着等の方法により集電体と積層することによって電極としたものであっても良いが、前記炭素材料を適当な溶媒に分散させた均一塗液を、集電体上に塗布、乾燥して形成したものが層の均質性あるいは層間の密着性等の観点から好ましい。これらの塗布方法で集電体上に前記塗料を塗布し、乾燥させた後、次の層を同様の方法で重ねてゆく、という方法がさらに好ましい。

10

20

30

40

50

(5)

特開平9-171814

7

8

前記塗工液の塗布方法としては、ワイヤーバー、ブレード、ダイコート方式等のコーティング法が挙げられるがこれには限定されない。前記炭素負極は、種々の形状および大きさに形成することができるが、特にフィルム状に形成することが好ましい。前記炭素負極塗工液の作製に際して使用する溶媒としては、バインダーが溶解あるいは分散可能な溶媒として水、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族溶媒、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、エチレングリコール、メチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、N-メチルピロリドン、これらの単独または混合溶媒が使用できるがこれらに限定されるものではない。

【0012】前記炭素負極を構成する炭素材料を溶媒に分散する方法としては、ボールミル、サンドミル、ロールミル、ホモジナイザーなどを用いる方法があげられる。また、粘度は400cP~20000cPであることが好ましい。粘度が400cP以下においては、炭素成分のフィラーが溶液中で沈降し、均一な塗工液が得られない。また粘度が20000cP以上では、粘度が大き過ぎて塗工液として用いることができない。バインダーを用いて成型し電極とする方法を用いる場合、バインダーとしてはポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、アクリル樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリビニルピリジン、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、スチレン/ブタジエンゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、ポリアクリロニトリル、ポリクロロブレンなどが挙げられ、これらは、単独で用いられ、または混合、さらに、共重合などによって、耐電解液性を強化して用いられる。中でもポリビニルピリジン系バインダーを用いると負極の充放電を繰り返しても負極の強度が落ちないため、高サイクル寿命であり好ましい。ポリビニルピリジン系バインダーはポリビニルピリジンにエポキシ、ウレタン、アクリル等の架橋構造を導入して非水電解液への溶解を減少させたものであることが好ましい。ポリビニルピリジン系バインダーを用いる場合、電極にはLiCl、LiBr、LiBF₄、LiClO₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂等のリチウム塩を含有していることが好ましい。リチウム塩を用いることにより、負極の柔軟性、強度、電極活物質の結着性が著しく上昇させることができる。負極の厚みとしては1~1000μm、好ましくは10~300μmである。1μm以下ではエネルギー密度的に不利であり、1000μm以上では集電効率の点で不利である。これらの電極はプレスすることにより密度などを制御

し、電極の強度、導電性を向上させ、また体積エネルギー密度を向上させて使用することが好ましい。本発明の炭素材料を用いて作製した電極は加工性に優れ、かつフレキシブルなため、フィルム状電極を作製するのに適しており、ペーパー状の電池をつくる際の電極として優れた性能を発揮する。

【0013】本発明の電池において用いられる正極活物質はTiS₂、MoS₂、V₂O₅、MnO₂、CoO₂等の遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化合物及びこれらとLiとの複合体(Li複合酸化物:LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiNO₂等)、有機物の熱重合物である一次元グラファイト化合物、フッ化カーボン、グラファイト、あるいはドーブ状態で10⁻³S/cm以上の電気伝導度を有する導電性高分子、具体的にはポリアニリン、ポリピロール、ポリアズレン、ポリフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン、ポリフタロシアニン、ポリ-3-メチルチオフェン、ポリピリジン、ポリジフェニルベンジジン等の高分子及びこれらの誘導体が挙げられるが、100%の放電深度に対しても高いサイクル特性を示し、無機材料に比べ比較的過放電に強い導電性高分子を使用することが好ましい。また導電性高分子は、成形、加工性の点でプラスチックであるために、従来にはない特徴を生かすことができる。以上のような利点を導電性高分子は有しているものの、導電性高分子を正極に用いた二次電池には、活物質の密度が低いため体積エネルギー密度が低く、また、電解液中に電極反応に充分足りるだけの電解質が必要であり、且つ充放電反応に伴い電解液濃度の変化が大きいため、液抵抗等の変化が大きく、スムーズな充放電反応を行なうには、過剰な電解液が必要となるという問題点がある。このことはエネルギー密度を向上させる点で不利となる。これに対し、体積エネルギー密度の高い活物質として、上記無機カルコゲナイド化合物、無機酸化物を正極に用いることが考えられるが、これらは充放電に伴う電極反応でカチオンの電極中の拡散速度が遅く、急速充放電が難しく、且つ、過放電に対し可逆性が悪く、サイクル寿命が低下するという問題点がある。また、無機活物質はそのままでは成形することが難しいため、結着剤として四弗化エチレン樹脂粉末等を用いて加圧成形することが多いが、その場合電極の機械的強度は充分とは言えないとともに、過放電についてもリチウムイオンが過剰に蓄積されると、結晶構造の破壊が起こり、二次電池としての機能を果たさなくなる。

【0014】このような有機および無機の活物質の不具合を解決するため、有機および無機の複合活物質を使用することが考えられる。この場合、使用される高分子活物質としてはいずれも電気化学ドーピングにより高い電気伝導度を示し、電極材料としては10⁻³S/cm以上の電気伝導度を有することが要求される。また、イオンの拡散性においても高いイオン伝導度が要求される。こ

9

これらの高分子材料は、電気伝導度の高さが集電能を有し、高分子としての結着能を持ち、更には活物質としても機能する。また導電性高分子は卑な電位において絶縁化するため、この複合正極が過放電状態になった時にも、導電性高分子が絶縁化するため内部に含む無機活物質に必要以上のリチウムイオンが蓄積されるのを防ぎ、無機活物質の結晶構造の破壊を防いでいる。結果として実質上過放電に強い電極を構成できることとなる。前記のように複合正極に用いられる導電性高分子とは、①活物質としての能力を有する、②電解液に溶解しない、③高分子材料間の結着性を有している、④導電性を示す材料であり、結着剤として無機活物質を固定する。このとき、無機活物質は導電性高分子に全体を包括される形となり、その結果、無機活物質の周りすべてが導電性を帯びることとなる。このような導電性高分子としてはポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリジフェニルベンジジンなどのレドックス活性材料をあげることができるが、特に含窒素化合物において顕著な効果がみられる。これらの導電性高分子材料には、導電性もさることながらイオンの拡散性においても高いイオン導電性が要求される。これらのなかでも重量あたりの電気容量が比較的大きく、しかも汎用非水電解液中で、比較的安定に充放電を行うことのできる点でポリピロール、ポリアニリンあるいはこれらの共重合体が好ましい。さらに好ましくはポリアニリンである。複合正極にもちいる無機活物質は電位平坦性に優れるものが好ましく、具体的には、V、Co、Mn、Ni等の遷移金属の酸化物あるいは前記遷移金属とアルカリ金属との複合酸化物を例示することができ、電解液に安定な電極電位、電圧平坦性、エネルギー密度を考慮すると結晶性バナジウム酸化物が好ましく、特に、五酸化バナジウムが好ましい。その理由は、結晶性五酸化バナジウムの放電曲線の電位平坦部が、上記導電性高分子のアニオンの挿入、脱離にともなう電極電位に比較的近いところにあることによる。

【0015】本発明に使用する前記負極の集電体としては、例えば、ステンレス鋼、金、白金、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、チタン等の金属シート、金属箔、金属網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、あるいは金属メッキ繊維、金属蒸着線、金属含有合成繊維等からなる網や不織布があげられる。特に銅箔が密着性、集電性の点で優れる。一方、正極集電体としては上記の負極の集電体があげられ、電気伝導度、化学的、電気化学安定性、経済性、加工性、軽量性等を考えるとアルミニウムが好ましい。さらに本発明に使用される正極および/または負極集電体層の表面は粗面化してあることが好ましい。粗面化を施すことにより活物質層の接触面積が大きくなるとともに、密着性も向上し、電池としてのインピーダンスを下げる効果がある。また、塗工溶液を用いての電極作製においては、粗面化処理を施すこ

(6)

特開平9-171814

10

とにより活物質と集電体の密着性を大きく向上させることができる。粗面化処理としてはエメリー紙による研磨、ブラスト処理、化学的あるいは電気化学的エッチングがあり、これにより集電体を粗面化することができる。特にアルミニウムの場合はエッチング処理したエッチドアルミニウムが好ましい。エッチング処理はアルミニウムの変形やその強度を大きく下げることなくミクロのオーダーで表面を効果的に粗面化することが可能であり、アルミニウムの粗面化としては最も好ましい方法である。

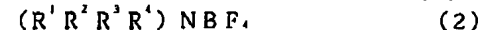
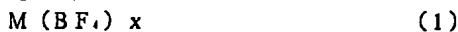
【0016】本発明の電池は基本的には正極、負極および電解質から構成される。必要によりセパレータを用いることができる。本発明の電解質としては、電解液あるいは固体電解質が用いられる。本発明のリチウム二次電池の電解液としては、非水溶媒に電解質塩を溶解したものが挙げられる。非水溶媒としては、環状カーボネート溶媒（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート）、鎖状カーボネート溶媒（ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート）、アミド溶媒（N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-メチルピロジリノン）、ラクトン溶媒（ γ -ブチラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン等）、アルコール溶媒（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジグリセリン、ポリオキシアルキレングリコール、シクロヘキサジオール、キシレングリコール等）、エーテル溶媒（メチラール、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、アルコキシポリアルキレンエーテル等）、ニトリル溶媒（ベンゾニトリル、アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、燐酸類及び燐酸エステル溶媒（正燐酸、メタ燐酸、ピロ燐酸、ポリ燐酸、亜燐酸、トリメチルホスフェート等）、2-イミダゾリジノン類（1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）、ピロリドン類、スルホラン溶媒（スルホラン、テトラメチルスルホラン）、フラン溶媒（テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2, 5-ジメトキシテトラヒドロフラン）、ジオキサラン、ジオキサン、ジクロロエタンの単独あるいは2種以上の混合溶媒が使用できる。これらのうち好ましくは、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート類を含有し、さらに、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート類を含有

11

することが好ましい。

【0017】本発明のリチウム電池の電解質塩としては、非水溶媒に溶解し、高いイオン伝導度を示すものが用いられる。このようなものとしては、例えば、カチオンとしてはアルカリ金属イオン、アニオンとしては Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等が例示できるが、なかでもスルホン酸塩が好ましい。該スルホン酸塩としては、例えば $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 等が挙げられ、特に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ が好ましい。また、本発明のリチウム二次電池に用いる電解質塩としては、前記スルホン酸塩と該スルホン酸塩以外の他の種類の電解質塩の混合物であってもよい。スルホン酸塩以外の他の種類の電解質塩を与える化合物としては、例えば LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBr 、 KPF_6 、 KClO_4 、 NaPF_6 、 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{BF}_4$ 、 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{ClO}_4$ 、 LiAlCl_4 、 LiBR （Rはフェニル基、アルキル基）、 LiTFPB 、 $[\text{LiB}(\text{Ph}(\text{-CF}_3)_2)_3]$ 、 Ph はフェニル基）、 LiAlCl_4 等を例示することができるが、特にこれらに限定されるものではない。電解質塩のうち、前述のように $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ は、イオン伝導度が高いこと、重負荷放電特性、低温特性に優れていることから、リチウム二次電池用の電解質塩としては好ましいものである。しかしながら、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ は腐食性があり、特に正極集電体をアルミニウムとしたときは腐食が顕著である。前記腐食性とは、電界が印加されるとアルミニウムの溶出電流が流れることであり、本発明者らはこの腐食性を押さえることを検討した結果、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ に他の電解質塩を加えることにより腐食性を押さえることができた。前記の他の電解質塩としては上記したカチオン、アニオンの組合せよりなる電解質塩の添加が効果があったが、腐食の防止、本発明の複合正極、複合負極とのマッチングの面からより好ましくは、下式(1)から(3)で表される少なくとも1種の化合物および/または LiX 、 LiSbX_6 、 LiAlX_4 、 LiSCN （式中Xはハロゲン）で表せる少なくとも1種のリチウム塩を用いることにより特に顕著な効果を表すことが判った。

【化3】



〔前式中、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す。Xは1または2であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれアルキル基を表す。〕

前式(1)または(2)で表されるテトラフルオロボレ

(7)

特開平9-171814

12

ート塩としては、具体的には、例えば式(1)の化合物としては、Mが Li 、 Na 、 K 、 Ca 、 Mg 等のものが挙げられ、また式(2)の化合物としては、例えば LiBF_4 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_4$ 等が挙げられる。前記電解質塩の濃度は、使用する電極、電解液によって異なるが、 $0.1 \sim 10 \text{ mol/l}$ が好ましい。 0.1 mol/l 以下ではエネルギー密度を得ることができず、 10 mol/l 以上では調製することが困難となる。

【0018】セパレーターとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、且つ、溶液保持に優れたものを使用するのがよい。そのようなセパレータの例としては、ガラス繊維フィルター、ポリエステル、テフロン、ポリフロン、ポリプロピレン等の高分子繊維からなる不織布フィルター、ガラス繊維とそれらの高分子繊維を混用した不織布フィルターなどを挙げることができる。さらにこれら電解液、セパレータの代わり、あるいは併用して固体電解質を用いることができる。固体電解質は、漏液がなく、かつ電池発熱時の安全性が高い等の理由から好ましい。本発明に用いる固体電解質としては例えば無機系では、 AgCl 、 AgBr 、 AgI 、 LiI などの金属ハロゲン化物、 RbAg_2I_3 、 RbAg_4I_6 、 CN イオン伝導体などが挙げられる。また、有機系では、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリルなどをポリマーマトリクスとして前述したような電解質塩を溶解せしめた固溶体、あるいはこれらの架橋体、低分子ポリエチレンオキサイド、ポリエチレニミン、クラウンエーテルなどのイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質が挙げられる。あるいは高分子量重合体に前記電解液を含有した構造を有するゲル状高分子固体電解質が挙げられる。ゲル状高分子固体電解質は、前記の電解液に重合性化合物を加え、熱あるいは光により重合を行い電解液を固体化するものである。より具体的には、WO91/14294記載のものが用いられる。重合性化合物として、例えばアクリレート系化合物（例えばメトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレンアルコールメタアクリレート）を過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、メチルベンゾイルホルメート、ベンゾインイソプロピルエーテル、フルフリルアクリレート、トリメチロールプロパンアクリレート等の重合開始剤を用い重合させ電解液を固体化するものである。このような固体電解質の中でイオン伝導度、可塑性の点からゲル状高分子固体電解質を用いることが好ましい。

【0019】以下、本発明の実施例を示す。

【0020】実施例1

d_m が3.355Åで平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ の炭素材料と d_m が3.380Åで平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ の炭

(8)

特開平9-171814

13

炭素材料の各50重量部に15重量部のポリフッ化ビニリデンを秤量し、N-メチルピロリドンを加えて混合してペースト状にした。これを20 μ mの銅ホイルに塗布し、乾燥して電極活物質層の厚さが60 μ mの電極を作製した。

【0021】実施例2

d_{50} が3.356 \AA で平均粒子径が12 μ mの炭素材料と d_{50} が3.375 \AA で平均粒子径が8 μ mの炭素材料の各50重量部に15重量部のポリフッ化ビニリデンを秤量し、N-メチルピロリドンを加えて混合してペースト状にした。これを20 μ mの銅ホイルに塗布し、乾燥して電極活物質層の厚さが60 μ mの電極を作製した。

【0022】比較例1

d_{50} が3.355 \AA で平均粒子径が10 μ mの炭素材料100重量部に15重量部のポリフッ化ビニリデンを秤量し、N-メチルピロリドンを加えて混合してペースト状にした。これを20 μ mの銅ホイルに塗布し、乾燥して電極活物質層の厚さが60 μ mの電極を作製した。

【0023】比較例2

d_{50} が3.375 \AA で平均粒子径が10 μ mの炭素材 *

放電電流	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
1mA/cm ²	264mAh/cm ² 230mAh/g	275mAh/cm ² 235mAh/g	230mAh/cm ² 232mAh/g	228mAh/cm ² 190mAh/g	228mAh/cm ² 195mAh/g
3mA/cm ²	244mAh/cm ² 212mAh/g	257mAh/cm ² 220mAh/g	188mAh/cm ² 190mAh/g	206mAh/cm ² 172mAh/g	211mAh/cm ² 180mAh/g

【0026】実施例3

d_{50} が3.355 \AA で平均粒子径が12 μ mの炭素材料を55重量部と d_{50} が3.38 \AA で平均粒子径が12 μ mの炭素材料を45重量部、15重量部のポリフッ化ビニリデンを秤量し、N-メチルピロリドンを加えて混合してペースト状にした。これを20 μ mの銅ホイルに塗布し、乾燥して電極活物質層の厚さが60 μ mの電極を作製した。

【0027】実施例4

d_{50} が3.355 \AA で平均粒子径が12 μ mの炭素材料を55重量部と d_{50} が3.38 \AA で平均粒子径が7 μ mの炭素材料を45重量部、15重量部のポリフッ化ビニリデンを秤量し、N-メチルピロリドンを加えて混合してペースト状にした。これを20 μ mの銅ホイルに塗布し、乾燥して電極活物質層の厚さが60 μ mの電極を作製した。

【0028】実施例5

d_{50} が3.355 \AA で平均粒子径が25 μ mの炭素材料を55重量部と d_{50} が3.38 \AA で平均粒子径が7 μ mの炭素材料を45重量部、15重量部のポリフッ化

14

* 料100重量部に15重量部のポリフッ化ビニリデンを秤量し、N-メチルピロリドンを加えて混合してペースト状にした。これを20 μ mの銅ホイルに塗布し、乾燥して電極活物質層の厚さが60 μ mの電極を作製した。

【0024】比較例3

d_{50} が3.355 \AA で平均粒子径が10 μ mの炭素材料と d_{50} が3.43 \AA で平均粒子径が10 μ mの炭素材料の各50重量部に15重量部のポリフッ化ビニリデンを秤量し、N-メチルピロリドンを加えて混合してペースト状にした。これを20 μ mの銅ホイルに塗布し、乾燥して電極活物質層の厚さが60 μ mの電極を作製した。

【0025】負極性能試験

実施例1、2及び比較例1、2および3の負極の電極特性を測定した。電解液には1ML1PF₆をエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの1:1(体積比)の混合溶媒に溶解したものをを用いた。負極をリチウム電極に対して0Vまで充電を行い、各電流値で0.8Vまで放電を行い負極のエネルギー密度を測定した。

20 【表1】

ビニリデンを秤量し、N-メチルピロリドンを加えて混合してペースト状にした。これを20 μ mの銅ホイルに塗布し、乾燥して電極活物質層の厚さが60 μ mの電極を作製したが、膜厚は不均一であった。

【0029】実施例6

d_{50} が3.356 \AA で平均粒子径が10 μ mの炭素材料を55重量部と d_{50} が3.38 \AA で平均粒子径が15 μ mの炭素材料を45重量部、15重量部のポリフッ化ビニリデンを秤量し、N-メチルピロリドンを加えて混合してペースト状にした。これを20 μ mの銅ホイルに塗布し、乾燥して電極活物質層の厚さが60 μ mの電極を作製した。

【0030】実施例7

d_{50} が3.357 \AA で平均粒子径が12 μ mの炭素材料を55重量部と d_{50} が3.37 \AA で平均粒子径が8 μ mの炭素材料を45重量部、10重量部のポリビニルピリジン系バインダー(広米化学製)を秤量し、N-メチルピロリドンを加えて混合してペースト状にした。これを20 μ mの銅ホイルに塗布し、乾燥して電極活物質層の厚さが60 μ mの電極を作製した。

50

(9)

特開平9-171814

15

16

【0031】実施例8

実施例7において5重量部のLiBF₄を添加して負極を作製する以外は実施例7と同様にして負極を作製した。本負極は90°の屈曲に対しても電極活物質の脱落、剥がれはまったく見られなかった。

【0032】負極性能試験

実施例3～8の電極特性を測定した。電解液には2ML*

*1N(CF₃SO₂)₂をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの1:1(体積比)の混合溶媒に溶解したものを用いた。負極をリチウム電極に対して0Vまで充電を行い、各電流値で0.8Vまで放電を行い負極のエネルギー密度を測定した。なお、実施例4、7、8についてはサイクル寿命も測定した。

【表2】

放電電流	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
1mA/cm ²	247mAh/cm ² 225mAh/g	288mAh/cm ² 244mAh/g	270mAh/cm ² 230mAh/g	246mAh/cm ² 220mAh/g	295mAh/cm ² 250mAh/g
2mA/cm ²	247mAh/cm ² 200mAh/g	264mAh/cm ² 224mAh/g	240mAh/cm ² 205mAh/g	222mAh/cm ² 198mAh/g	269mAh/cm ² 228mAh/g
サイクル寿命	—	260回	—	—	400回以上

【表3】

放電電流	実施例8
1mA/cm ²	300mAh/cm ² 255mAh/g
2mA/cm ²	277mAh/cm ² 235mAh/g
サイクル寿命	600回以上

※た。正極にはポリアニリンと五酸化バナジウムを3:7(重量比)で複合した電極(初期容量に2mAh)を用いた。電解液には2ML1N(CF₃SO₂)₂をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの7:3(体積比)混合溶媒に溶解したものを用いた。2.5V～3.7Vの間で充放電を行い電池特性として20℃における放電容量を測定した。充放電電流は4mAで行った。

【0034】比較例4

実施例9において負極にリチウムを用いる以外は実施例9と同様にしてピーカーセルを作製して電池特性を測定した。

【表4】

【0033】実施例9

実施例8で作製した負極を用いてピーカーセルを作製し※

20℃における放電容量		
サイクル目	実施例9	比較例4
10	1.9mAh	2.0mAh
50	1.8mAh	1.8mAh
100	1.8mAh	1.1mAh
200	1.7mAh	0.0mAh
300	1.7mAh	—

【0035】実施例10

天然黒鉛(d_{sp} = 3.357Å、平均粒径 = 13μm)とメソフェーズピッチを還元雰囲気下、2500℃で焼成した炭素体(d_{sp} = 3.371Å、平均粒径 = 5μm)を1:1(重量部)で混合したものをポリフッ化ビニリデンと共にN-メチルピロリドンに溶かし、これらをロールミルを用いて不活性ガス中で混合、分散

し、塗工溶液とする。この塗工溶液をワイヤーバーを用いてA1集電体上に塗布し、これを大気中で80℃の温度で20分間乾燥させ、膜厚60μmのシート状の電極を得る。対極にLi板を用い、電解液としてはEC(エチレンカーボネート):DME(ジメトキシエタン) = 7:3(重量部)の混合液1リットルに対し、LiCF₃SO₂ 2モルの割合で溶解したもの(2ML1CF₃S

50

(10)

特開平9-171814

17

$O_2/7E3DME$ と表記する)と、電解液をEC(エチレンカーボネート):DME=7:3(重量部)の混合液1リットルに対し、 $LiBF_4$ 2モルの割合で溶解したもの(2ML $LiBF_4/7E3DME$ と表記する)との2種を用意した。測定方法は、北斗電工(株)HJ-201B充放電測定装置を用い、まず、0.7mAの*

18

*電流で電池電圧が-0.05Vになるまで充電し、1時間の休止時間の後、0.7mAの電流で電池電圧が0.8Vになるまで放電し、以下、充、放電のくり返しを行い、20℃において5サイクル目と40サイクル目のエネルギー密度を電池特性として評価した。

【表5】

	20℃で放電 エネルギー密度 (mAh/g)	
	5サイクル目	40サイクル目
2ML $LiCF_3SO_3/7E3DME$	183.0	149.6
2ML $LiBF_4/7E3DME$	175.7	109.6

【0036】実施例11

実施例10の負極で、集電体にステンレス鋼を用いた以外は同じ電極を用い、電解液をEC(エチレンカーボネート):PC(プロピレンカーボネート):DMC=5:2:3(重量部)の混合液1リットルに対し、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 2.0モルの割合で溶解したもの(2Mイミド/5E2P3DMCと表記する)を用いた電池について実施例10と同様の測定方法で電池特性の評価を行った。その結果を下表6に示した。

【表6】

20℃で放電 エネルギー密度 (mAh/g)	
5サイクル目	40サイクル目
213	183

【0037】実施例12

実施例11の負極で、集電体に銅を用いた以外は実施例11と同様にして電池特性の評価を行った。その結果を下表7に示した。

【表7】

【0038】実施例13

$LiCoO_2$ と人造グラファイトとポリフッ化ビニリデンを85:8:7(重量部)で混合したものにN-メチルピロリドンを添加してペースト状にしたものをステンレス鋼(厚さ20 μm)に厚さ60 μm で塗布し、乾燥して正極を作製した。負極に実施例1で作製した電極を用いてボルトナット型のセルを作製した。セパレーターには微多孔性ポリプロピレンフィルムを用いた。電解液には1.4Mの $LiN(CF_3SO_2)_2$ をエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1(体積比)で混合した溶液を用いた。なお、正極および負極の形状は直径1.6cmの円板状とした。2mA、4.1V、3時間の定電流定電圧充電および2.8Vまで2mAの定電流放電の条件で充放電を繰り返して充放電試験を行い電池特性として20℃における放電容量を測定した。その結果を下表8に示す。

【0039】実施例14

実施例13において $LiCoO_2$ の代わりに $Li_{1-x}MnO_2$ を用いる以外は実施例13と同様にして正極を作製し、ボルトナット型のセルを作製した。2mA、3.5V、3時間の定電流定電圧充電および2Vまで2mAの定電流放電の条件で充放電を繰り返して充放電試験を行い電池特性として20℃における放電容量を測定した。その結果を下表8に示す。

(11)

特開平9-171814

19

20

【0040】実施例15

L1₂, MnO₂とポリピロールとポリフッ化ビニリデンを85:8:7(重量部)で混合したものにN-メチルピロリドンを追加してペースト状にしたものをステンレス鋼(厚さ20μm)に厚さ60μmで塗布し、乾燥して正極を作製した。この正極を用いる以外は実施例14と同様にしてボルトナット型のセルを作製し充放電試験を行い電池特性として20℃における放電容量を測定した。その結果を下表8に示す。

【0041】実施例16

実施例15において、電解液に0.5MのLiPF₆と1MLIN(CF₃SO₂)₂をエチレンカーボネートと*

*ジメチルカーボネートの6:4(体積比)混合溶媒に溶解したものを用いる以外は実施例15と同様にしてボルトナット型のセルを作製し充放電試験を行い電池特性として20℃における放電容量を測定した。その結果を下表9に示す。

【0042】実施例17

実施例16において、負極に実施例2で作製した負極を用いる以外は実施例16と同様にしてボルトナット型のセルを作製し充放電試験を行い電池特性として20℃における放電容量を測定した。その結果を下表9に示す。

【表8】

20℃における放電容量			
サイクル目	実施例13	実施例14	実施例15
10	3.0mAh	3.1mAh	3.0mAh
100	2.4mAh	2.5mAh	2.7mAh
200	2.2mAh	2.4mAh	2.6mAh
300	2.1mAh	2.3mAh	2.6mAh
400	2.1mAh	2.3mAh	2.5mAh

【表9】

20℃における放電容量		
サイクル目	実施例16	実施例17
10	3.1mAh	3.2mAh
100	2.9mAh	3.0mAh
200	2.8mAh	2.9mAh
300	2.8mAh	2.9mAh
400	2.7mAh	2.9mAh

【0043】実施例18

負極Aの作製

天然黒鉛($d_{90} = 3.355 \text{ \AA}$ 、平均粒径 $= 12 \mu\text{m}$)とピッチコークス系炭素($d_{90} = 3.375 \text{ \AA}$ 、平均粒径 $= 7 \mu\text{m}$)とポリフッ化ビニリデンを60:30:10(重量部)の割合で混合し、N-メチルピロリドンを追加してペースト状にし、10μmの銅箔上に70μm塗布し、乾燥して負極Aを作製した。

【0044】実施例19

負極Bの作製

メソフェーズピッチ系炭素繊維($d_{90} = 3.366 \text{ \AA}$ 、平均粒径 $= 25 \mu\text{m}$)とピッチコークス系炭素($d_{90} = 3.375 \text{ \AA}$ 、平均粒径 $= 7 \mu\text{m}$)とポリフッ化ビニリデンを40:50:10(重量部)の割合で混合し、N-メチルピロリドンを追加してペースト状にし、

10μmの銅箔上に70μm塗布し、乾燥して負極Bを作製した。

【0045】実施例20

負極Cの作製

天然黒鉛($d_{90} = 3.355 \text{ \AA}$ 、平均粒径 $= 12 \mu\text{m}$)とメソフェーズ小球体を焼成した炭素体($d_{90} = 3.380 \text{ \AA}$ 、平均粒径 $= 2 \mu\text{m}$)とポリフッ化ビニリデンを50:40:10(重量部)の割合で混合し、N-メチルピロリドンを追加してペースト状にし、10μmの銅箔上に70μm塗布し、乾燥して負極Cを作製した。

【0046】実施例21

負極Dの作製

天然黒鉛($d_{90} = 3.355 \text{ \AA}$ 、平均粒径 $= 12 \mu\text{m}$)とフリュードコークス系炭素($d_{90} = 3.377 \text{ \AA}$ 、平均粒径 $= 6 \mu\text{m}$)とポリフッ化ビニリデンを60:30:10(重量部)の割合で混合し、N-メチルピロリドンを追加してペースト状にし、10μmの銅箔上に70μm塗布し、乾燥して負極Dを作製した。

【0047】実施例22

負極Eの作製

負極Dをロールプレスにより活物質層を45μmに厚みを調整して負極Eを作製した。

【0048】実施例23

負極Fの作製

天然黒鉛($d_{90} = 3.355 \text{ \AA}$ 、平均粒径 $= 12 \mu\text{m}$)とフリュードコークス系炭素($d_{90} = 3.377 \text{ \AA}$ 、平均粒径 $= 6 \mu\text{m}$)とポリフッ化ビニリデンを50:40:10(重量部)の割合で混合し、N-メチルピロリドンを追加してペースト状にし、

(12)

特開平9-171814

21

22

A、平均粒径 $=6\mu\text{m}$)とポリビニルピリジン系バインダーと LiBF_4 を60:30:10:5(重量部)の割合で混合し、N-メチルピロリドンを追加してペースト状にし、 $10\mu\text{m}$ の銅箔上に $70\mu\text{m}$ 塗布し、乾燥して負極Fを作製した。

【0049】実施例24

負極Gの作製

負極Fをロールプレスにより活物質層を $45\mu\text{m}$ に厚みを調整して負極Gを作製した。

【0050】比較例5

負極Hの作製

天然黒鉛($d_{\text{m}}=3.355\text{\AA}$ 、平均粒径 $=12\mu\text{m}$)とポリビニルピリジン系バインダーと LiBF_4 を90:10:5(重量部)の割合で混合し、N-メチルピロリドンを追加してペースト状にし、 $10\mu\text{m}$ の銅箔上に $70\mu\text{m}$ 塗布し、乾燥した。これをロールプレスにより活物質層を $45\mu\text{m}$ に厚みを調整し負極Hを作製した。

【0051】比較例6

負極Iの作製

負極Hの作製において、天然黒鉛の代わりにピッチコークス系炭素($d_{\text{m}}=3.45\text{\AA}$ 、平均粒径 $=15\mu\text{m}$)を用いる以外は比較例5と同様にして負極Iを作製した。

【0052】参考例1

正極Aの作製

五酸化バナジウムとポリアニリンを(重量比)9:1の割合で混合し、N-メチルピロリドンを加えて溶解分散を行ないステンレス鋼(厚み $20\mu\text{m}$)上に $100\mu\text{m}$ 塗布し、乾燥して正極Aを作製した。

【0053】参考例2

正極Bの作製

参考例1の正極Aの作製において、ステンレス鋼の代わりに表面を電解エッチングしたエッチドアルミ箔($25\mu\text{m}$)を用いる以外は同様にして正極Bを作製した。

【0054】実施例25

実施例18の負極A及び参考例1の正極Aをそれぞれ直

径2cmの円板上に打ち抜き、セパレーターにポリプロピレン製微多孔性フィルムを用いてコイン電池を作製した。電解液には1.5MLiN(CF_3SO_2)₂をエチレンカーボネートとジメチルカーボネートを体積比6:4の混合溶媒に溶解したものを用いた。3.7V、2mA、3時間の定電流定電圧充電と、2.6Vまで2mAの定電流放電の条件で充放電を繰返し、電池特性として20℃における放電容量を測定した。その結果を表10に示した。

10 【0055】実施例26

実施例25において、負極Aの代わりに実施例19の負極Bを用いる以外は実施例25と同様にして電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表10に示した。

【0056】実施例27

実施例25において電解液に1.5MLiN(CF_3SO_2)₂をγ-ブチラクトンとジメトキシエタンとの体積比6:4の混合溶媒に溶解したものを用いる以外は同様にして電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表10に示した。

20 【0057】実施例28

実施例26において電解液の電解質塩に1.4MLiN(CF_3SO_2)₂と0.1Mテトラブチルアンモニウムテトラフルオロホウ酸を用いる以外は実施例26と同様にして電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表10に示した。

【0058】実施例29

実施例26において電解液の電解質塩に1.4MLiN(CF_3SO_2)₂と0.1MLiSbF₆を用いる以外は実施例26と同様にして電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表11に示した。

30

【0059】実施例30

実施例26において電解液の電解質塩に1.3MLiN(CF_3SO_2)₂と0.2MLiBF₄を用いる以外は実施例26と同様にして電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表11に示した。

【表10】

(13)

特開平9-171814

23

24

20℃における放電容量				
サイクル目	実施例25	実施例26	実施例27	実施例2
10	4.8mAh	5.2mAh	4.2mAh	5.2mAh
100	4.4mAh	4.7mAh	3.7mAh	4.8mAh
200	4.2mAh	4.4mAh	3.4mAh	4.6mAh
500	3.9mAh	4.2mAh	3.0mAh	4.4mAh

【表11】

20℃における放電容量		
サイクル目	実施例29	実施例30
10	5.2mAh	5.2mAh
100	4.8mAh	4.9mAh
200	4.5mAh	4.7mAh
500	4.3mAh	4.5mAh

【0060】実施例31

実施例30において、正極に前記正極Bを用いる以外は*

20℃における放電容量				
サイクル目	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34
10	5.3mAh	5.3mAh	5.2mAh	5.2mAh
100	5.0mAh	5.0mAh	5.0mAh	5.1mAh
200	4.8mAh	4.9mAh	4.9mAh	5.1mAh
500	4.6mAh	4.5mAh	4.8mAh	5.0mAh

【0064】実施例35

実施例31において、負極に前記負極Eを用いる以外は実施例31と同様にして電池を作製した。放電電流を4mAとする以外は実施例31と同様にして電池特性を評価した。その結果を表13に示した。

【0065】実施例36

実施例35において、負極に前記負極Cを用いる以外は実施例35と同様にして電池を作製し、電池特性を評価

*実施例30と同様にして電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表12に示した。

【0061】実施例32

実施例31において、負極に前記負極Cを用いる以外は実施例31と同様にして電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表12に示した。

20 【0062】実施例33

実施例31において、負極に前記負極Dを用いる以外は実施例31と同様にして電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表12に示した。

【0063】実施例34

実施例31において、負極に前記負極Fを用いる以外は実施例31と同様にして電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表12に示した。

【表12】

した。その結果を表13に示した。

【0066】比較例7

実施例35において、負極に前記負極Hを用いる以外は実施例35と同様にして電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表13に示した。

【0067】比較例8

実施例35において、負極に前記負極Iを用いる以外は実施例35と同様にして電池を作製し、電池特性を評価

(14)

特開平9-171814

25

26

した。その結果を表13に示した。

* * 【表13】

20℃における放電容量				
サイクル目	実施例35	実施例36	比較例7	比較例8
10	5.0mAh	5.1mAh	4.2mAh	3.9mAh
100	4.8mAh	5.0mAh	4.0mAh	3.7mAh
200	4.7mAh	5.0mAh	3.5mAh	3.3mAh
500	4.7mAh	4.9mAh	3.0mAh	2.5mAh

【0068】実施例37

前記負極E及び前記正極Aを用いて4cm×5cmのシート状電池を作製した。電解液には1.5MLiN(CF₃SO₂)₂をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートを体積比5:1:4の混合溶媒に溶解した電解液86gに13.8gのエトキシジエチレングリコールアクリレートと0.2gのトリメチロールプロパントリアクリレートと0.1gのベンゾインイソプロピルエーテルを混合した溶液にUV光を照射して作製したゲル状高分子固体電解質を用いた。短絡を防止するためセパレータとしてポリプロピレン微多孔性フィルムを用いた。外装材にはポリエチレン/アルミニウム/ポリエチレンテレフタレートラミネートフィルムを用いた。作製した電池を10mA、3.7V、4時間の定電圧充電及び2.6Vまで10mAの定電流放電の条件で充放電を行ない電池特性として20℃における放電容量を測定した。その結果を表14に示した。

【0069】実施例38

前記負極G及び前記正極Bを用いて4cm×5cmのシート状電池を作製した。電解液には1.2MLiN(CF₃SO₂)₂と0.3MLiBF₄をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートを体積比5:1:4の混合溶媒に溶解した電解液86gに

13.8gのエトキシジエチレングリコールアクリレートと0.2gのトリメチロールプロパントリアクリレートと0.1gのベンゾインイソプロピルエーテルを混合した溶液にUV光を照射して作製したゲル状高分子固体電解質を用いた。短絡を防止するためセパレータとしてポリプロピレン微多孔性フィルムを用いた。外装材にはポリエチレン/アルミニウム/ポリエチレンテレフタレートラミネートフィルムを用いた。作製した電池を実施例37と同様に電池特性を評価した。その結果を表14に示した。

【0070】実施例39

実施例38において、LiBF₄の代わりにLiPF₆を用いる以外は実施例38と同様にして電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表14に示した。

【0071】比較例9

実施例38において、負極Gの代わりに前記負極Hを用いる以外は実施例38と同様にして電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表15に示した。

【0072】比較例10

実施例38において、負極Gの代わりに前記負極Iを用いる以外は実施例38と同様にして電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表15に示した。

【表14】

(15)

特願平9-171814

27

28

20℃における放電容量			
サイクル目	実施例37	実施例38	実施例39
10	30.5mAh	30.9mAh	30.5mAh
100	27.3mAh	28.0mAh	28.5mAh
200	24.5mAh	25.0mAh	26.9mAh
500	24.0mAh	24.5mAh	25.7mAh

【表15】

20℃における放電容量		
サイクル目	比較例9	比較例10
10	25.3mAh	23.3mAh
100	22.0mAh	20.7mAh
200	20.1mAh	19.0mAh
500	16.0mAh	17.0mAh

【0073】実施例40

前記負極E及び前記正極Aを用いて4cm×5cmのシート状電池を作製した。電解液には1.2ML1N(CF₃SO₂)₂とポリエチレンオキサイドーポリプロピレンオキサイド共重合架橋体の固溶体を用いた。外装材にはポリエチレン/アルミニウム/ポリエチレンテレフタレートラミネートフィルムを用いた。1mAで3.7Vまで定電流充電を行ない、1mAで2.5Vまで定電流放電を行なったところ28.1mAhの放電容量が得られた。充放電を100サイクル繰り返したときの放電容量は26.5mAhであった。

【0074】

【発明の作用効果】

1. 請求項1～5の効果
エネルギー密度が高く、重負荷放電可能なリチウム二次電池用負極が提供される。

* 2. 請求項6の効果

高サイクル寿命の負極を提供する。

3. 請求項7の効果

柔軟で高サイクル寿命の負極を提供する。

4. 請求項8～9の効果

高容量でサイクル寿命の長いリチウム二次電池が得られた。

5. 請求項10および11の効果

有機および無機電極活物質の不具合を解決したリチウム二次電池が得られた。

6. 請求項12

集電体層の変形やその強度を下げることなく集電体層の表面は粗面化して電極活物質と集電体との密着性を向上させたリチウム二次電池が得られた。

7. 請求項13～16の効果

高容量でサイクル寿命の長いリチウム二次電池が得られた。

8. 請求項17～18の効果

集電体層、特にアルミニウム正極集電体層の腐食を防止したリチウム二次電池が得られた。

9. 請求項17～18の効果

高容量でサイクル特性が向上したリチウム二次電池が得られた。

10. 請求項20～21の効果

サイクル特性を向上させたリチウム二次電池が得られた。

11. 請求項22～23の効果

固体電解質を使用することにより電解質としては漏液がなく、かつ信頼性の高いリチウム二次電池が得られた。

フロントページの続き、

(31)優先権主張番号 特願平7-46235

(32)優先日 平7(1995)2月10日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平7-134801

(32)優先日 平7(1995)5月8日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(16)

特開平9-171814

(31)優先権主張番号 特願平7-137236
(32)優先日 平7(1995)5月11日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願平7-196952
(32)優先日 平7(1995)7月10日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願平7-297499
(32)優先日 平7(1995)10月20日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(72)発明者 木村 興利
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 藤井 俊茂
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 黒沢 美子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 家地 洋之
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 林 嘉隆
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 井上 智博
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内